第 27 卷 第 2 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015 年 3 月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

NO_2^-及其浓度对混凝土模拟孔隙液中碳钢早期孔蚀的作用

唐聿明 牛 犇 林 冰 赵旭辉 左 禹

北京化工大学材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029

摘要: 应用动电位极化、Mott-Schottky 曲线测试和 XPS 测试等方法研究了含 0.05 mol/L Cl^-，pH 值为 11 的混凝土模拟孔隙液中常用缓蚀剂亚硝酸盐对 Q235 碳钢小孔腐蚀早期行为的影响。结果显示，NO_2^-对稳定孔蚀和亚稳态孔蚀均有很好的抑制作用，亚稳态孔蚀电位和稳定孔蚀电位均随着NO_2^-浓度的增加而增大，且影响趋势接近。NO_2^-浓度较低时，对孔蚀的抑制作用很明显，超过 0.03 mol/L 后抑制作用变化不大。这是因为，NO_2^-浓度增大，钝化膜中更多的Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}，膜中的氧空位缺陷浓度降低，因此小孔的形核受到抑制。

关键词: 碳钢 混凝土模拟孔隙液 孔蚀 亚稳态孔蚀 NO_2^-

中图分类号: TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0123-06

Inhibition Effect of NO_2^- and Its Concentration on Metastable Pitting Corrosion of Carbon Steel in a Simulated Concrete Pore Solution

TANG Yuming, NIU Ben, LIN Bing, ZHAO Xuhui, ZUO Yu

Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

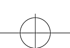
Abstract: The Effect of NO_2^- on the early stages of pitting corrosion of Q235 carbon steel in a simulated concrete pore solution (pH=11) was studied by means of polarization curves, Mott-Schottky curves and XPS methods. It was found that, NO_2^- inhibits both the stable pitting corrosion and the metastable pitting corrosion. The metastable pitting corrosion potential and the stable pitting corrosion potential increase with the increase of NO_2^- concentration and follow the similar trend. The nucleation process of pits can apparently be inhibited by a low content of NO_2^-, however this effect increases only slightly as the NO_2^- content higher than a critical value about 0.03 mol/L. With the increase of NO_2^- concentration, more Fe^{2+} in the passive film can be oxidized into Fe^{3+} and thereby, the defect density related with oxygen vacancies decreases, so the nucleation process of pits may be inhibited.

Key words: carbon steel, simulated concrete pore solution, pitting corrosion, metastable pitting corrosion, NO_2^-

1 前言

钢筋混凝土是应用最广泛的一种工程结构材料，其使用寿命主要受钢筋锈蚀的影响。通常，混凝土的 pH 值为 12.5~13.5，钢筋表面会自发生成氧化膜，使之处于钝化状态而免受腐蚀。碳化使混凝土的 pH 值降低，环境中的Cl^-也会破坏钢筋表面的钝

定稿日期: 2014-04-28
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51171014 和 5121001)资助
作者简介: 唐聿明，女，1971 年生，博士
通信作者: 唐聿明，E-mail: tangym@mail.buct.edu.cn，研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.149



化膜，导致钢筋腐蚀。

缓蚀剂可以有效减缓混凝土结构中钢筋的锈蚀，而且经济、实用。早期使用的缓蚀剂主要为无机缓蚀剂，如亚硝酸钙、亚硝酸钠、钼酸盐及硅酸盐等，后来扩展到有机类缓蚀剂，如苯并三唑和一些胺类缓蚀剂，它们主要通过在钢筋表面形成吸附膜而起保护作用[1-4]。在实际工程中亚硝酸钙仍然是应用最广、最有效的缓蚀剂，不仅能有效降低钢筋的腐蚀速率，也不影响混凝土强度[5]。作为一种阳极性缓蚀剂，亚硝酸根通过与亚铁离子反应形成三价铁氧化物有效降低钢筋的腐蚀[1,6]，但是用量不足或者过量会促进钢筋腐蚀，甚至引起严重的局部腐蚀[6]。

迄今为止，对于混凝土中钢筋缓蚀剂的研究多数针对均匀腐蚀[1-4,7]。Ramasubramanian等[1]研究了碱性溶液中亚硝酸钙对碳钢的阻锈机理，认为在有Cl^-存在的情况下，其缓蚀效果与Cl^-和NO_2^-的比值有关，对于给定的Cl^-浓度，存在一个亚硝酸根浓度最小临界值，超过该临界值后，增大亚硝酸根浓度不能进一步降低钢筋的腐蚀速率。Ann等[7]研究了亚硝酸钙对混凝土中钢筋缓蚀的影响，钢筋的腐蚀速率随$[NO_2^-]/[Cl^-]$比值的增大而降低，防止腐蚀的临界$[NO_2^-]/[Cl^-]$范围为0.34~0.66。关于亚硝酸盐对局部腐蚀尤其是孔蚀的抑制研究目前还比较少[3,8,9]。Haleem等[8]认为亚硝酸根对$Ca(OH)_2$溶液中的碳钢小孔腐蚀有减缓作用，随亚硝酸根浓度增加钢表面的氧化膜增厚速率加快。Valcarce等[9]用动电位回扫和EIS等方法研究了含0.8 mol/L Cl^-的高碱性溶液(pH=13.9)中，亚硝酸根对碳钢表面钝化及小孔腐蚀的影响，认为亚硝酸根对小孔的形成基本没有影响，但是可以有效抑制小孔的生长，当$[NO_2^-]/[Cl^-]$为0.25时，抑制效果较好。

研究认为[10-12]小孔腐蚀在达到稳定发展的程度之前都会经历亚稳态孔蚀阶段，亚稳态孔蚀又分为3个阶段，即亚稳孔的形核、生长以及再钝化或者向稳定孔转变，3个过程都与电位、pH值、活性离子以及缓蚀性离子等密切相关。在亚稳态孔蚀期间，可以监测到微小的电流波动信号，对应亚稳态小孔的萌生、生长和再钝化过程。文献[3]利用电化学噪声分析等手段对比研究了亚硝酸盐和TEPA有机胺类缓蚀剂对含$NaHCO_3$的饱和$Ca(OH)_2$溶液中Q345碳钢表面膜层及孔蚀敏感性的影响，认为NO_2^-促进表面钝化膜的稳定性，缩短亚稳孔寿命，减小亚稳态孔的尺寸，但却使小孔数目增多。

关于NO_2^-对混凝土及其模拟环境中钢筋小孔腐蚀早期过程的作用机理仍缺乏系统研究，本文模拟轻微碳化的混凝土孔隙液，采用电化学和表面膜层分析方法，主要研究了NO_2^-及其用量对Q235碳钢亚稳态孔蚀和稳定孔蚀的影响。

2 实验方法

Q235碳钢成分(质量分数，%)为：C 0.11，Si 0.13，Mn 0.74，S 0.0028，P 0.012，O 0.010，N 0.0040，Fe余量。试样的尺寸为8 mm×8 mm×5 mm，一端焊接铜导线，另一端为工作面。工作面用240#、600#和1000#SiC水砂纸逐级打磨，用去离子水清洗，无水乙醇擦拭。除工作面外其余表面用环氧树脂包封。电化学测试前用单组份室温固化硅橡胶涂封工作面，暴露面积为0.09 cm^2。

混凝土模拟孔隙液的基本成份为饱和$Ca(OH)_2$溶液，用0.8 mol/L $NaHCO_3$调节pH值为11，模拟轻微碳化条件；然后加入0.05 mol/L NaCl。$NaNO_2$的用量分别为0，0.01，0.02，0.03，0.04，0.05和0.06 mol/L，pH值变化不超过0.1。

极化曲线测试在CS350电化学工作站上进行，动电位扫描从相对开路电位-100 mV开始向阳极方向扫描，扫描速率为0.1 mV/s，当电流超过0.01 mA时停止。极化曲线上超过0.02 $\mu A\cdot cm^{-2}$ (背景噪声)的电流波动定义为亚稳态孔蚀电流波动，第一个电流波动对应的电位定义为亚稳态孔蚀电位(E_m)，电流持续上升不再回落到基底电流的电位定义为稳定孔蚀电位(E_b)[12]。

采用Princeton-Parstat 2273电化学测试系统对碳钢在模拟孔隙液中进行Mott-Schottky曲线测试，分析钝化膜的半导体特性。测试前，试样在模拟孔隙液中浸泡0.5 h。测试频率为1 kHz，电位范围为-0.8~0.8 V，步进为5 mV/s。

电化学测试均采用三电极体系，碳钢试样为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。每个条件至少进行5次以上的平行实验。

采用ESCALAB 250 (THERMOVG，USA)光电子能谱分析仪(XPS)对碳钢表面进行分析，测试前试样逐级打磨并抛光至镜面，并在模拟孔隙液中浸泡2 h。使用XPSPEAK41软件对Fe2P3/2峰进行拟合。

3 结果与讨论

3.1 NO_2^-对孔隙液中Q235碳钢孔蚀电位的影响

图1为Q235碳钢在含0.05 mol/L Cl^-和不同浓度的NO_2^- (0~0.06 mol/L)的模拟孔隙液(pH=11)中的动电位极化曲线。可以看出，加入NO_2^-后，碳钢的自腐蚀电位略有升高，但变化不大。孔蚀电位E_b随着NO_2^-含量的增加明显增大，表明NO_2^-可以有效抑制碳钢的稳定孔蚀，与文献[3,8]中的结果一致。图中

极化曲线上有明显的电流波动，说明在发生稳定孔蚀前，碳钢表面有亚稳态孔蚀发生 (图1中小图为试样表面亚稳态孔蚀的电镜照片)。

根据图1中的动电位极化曲线确定Q235碳钢的亚稳态孔蚀电位E_m和稳定孔蚀电位E_b，考察E_m和E_b随孔隙液中NO_2^-浓度的变化如图2所示。图2中显示，E_m和E_b均随着NO_2^-浓度的增加而增大，表明NO_2^-既可抑制稳定孔蚀，也可抑制亚稳态孔蚀。E_m和E_b的变化趋势非常相似，说明NO_2^-浓度对亚稳态孔和稳定孔影响一致。图2中也可以看出，NO_2^-浓度低于0.03 mol/L时，E_m和E_b随着NO_2^-浓度的增加而明显增大；超过0.03 mol/L以后，NO_2^-浓度增大E_m和E_b正移幅度减小。所以，在含0.05 mol/L Cl^-的模拟孔隙液 (pH=11) 中，0.03 mol/L可以认为是NO_2^-有效抑制碳钢发生小孔腐蚀的临界值，低于该值，NO_2^-浓度的变化对亚稳态孔和稳定孔抑制作用的影响较大，高于该值，NO_2^-浓度的变化对小孔的抑制作用变化不大。

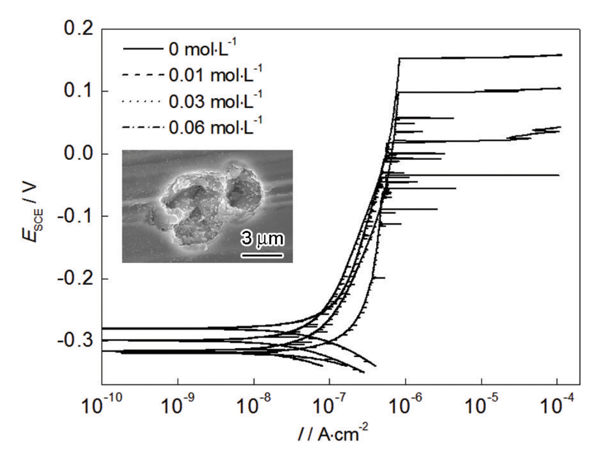


图1 Q235碳钢在含不同浓度NO_2^-的模拟孔隙液中的动电位极化曲线

Fig.1 Polarization curves of Q235 steel in simulated concrete pore solutions with various NO_2^- concentrations

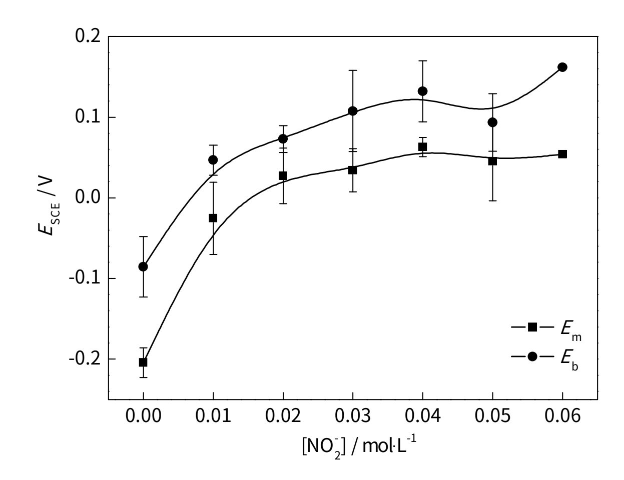


图2 Q235碳钢在含0.05 mol/L NaCl的模拟孔隙液中E_m和E_b值随NO_2^-浓度的变化

Fig.2 Variations of the E_m and E_b values of Q235 steel in 0.05 mol/L NaCl simulated concrete pore solutions with various NO_2^- concentrations

图3示出根据极化曲线拟合计算出的碳钢均匀腐蚀速率随NO_2^-浓度的变化。可以看出，随着NO_2^-浓度的从小到大，碳钢的均匀腐蚀速率先快速下降然后变化不大。有研究[1]认为，在给定Cl^-浓度下，当NO_2^-浓度超过一个最小临界值后，再增大浓度不会进一步提供对碳钢均匀腐蚀的保护效果，与本文的结果一致。Ann等[7]认为钢筋的均匀腐蚀速率随亚硝酸钙溶液中$[NO_2^-]/[Cl^-]$比值的增大而降低，阻止钢筋腐蚀的临界$[NO_2^-]/[Cl^-]$值为0.34~0.66，与图3中的结果也一致。图2中的结果，NO_2^-浓度变化对碳钢小孔腐蚀的抑制作用的临界值0.03 mol/L，也在$[NO_2^-]/[Cl^-]$值0.34~0.66范围内，由此可以推测，NO_2^-浓度对碳钢均匀腐蚀和小孔腐蚀的抑制作用的规律比较接近。

文献报导，碳钢表面亚稳态小孔的形核位置一般为MnS等非金属夹杂或者表面钝化膜中的缺陷，溶液中的Cl^-在这些活性点处吸附，促进活性点溶解，进而小孔形核。溶液中有缓蚀作用的NO_2^-等与侵蚀性的Cl^-在活性点处会发生竞争吸附[9]，因此NO_2^-浓度增加，Cl^-在活性点的吸附量减少，不利于活性点溶解而形成亚稳态小孔，导致E_m升高。NO_2^-吸附于钝化膜表面与亚铁离子反应生成稳定的Fe_2O_3保护膜[6]，当NO_2^-浓度增加到一定程度，膜的稳定性不再明显提高，因此，E_m变化也不大。在亚稳态小孔的生长过程中，Cl^-促进基体溶解生成Fe^{2+}，NO_2^-可与Fe^{2+}和OH^-反应生成Fe_2O_3[1]，促进小孔内壁发生钝化；另外，根据软硬酸碱理论 (HSAB)，NO_2^-作为软

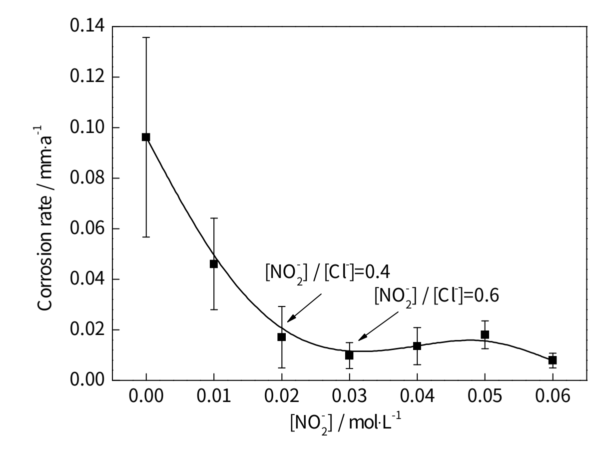
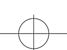


图3 含0.05 mol/L NaCl的模拟孔隙液中不同NO_2^-浓度下Q235碳钢的均匀腐蚀速率

Fig.3 Uniform corrosion rate of Q235 steel in 0.05 mol/L NaCl simulated concrete pore solutions with various NO_2^- concentrations



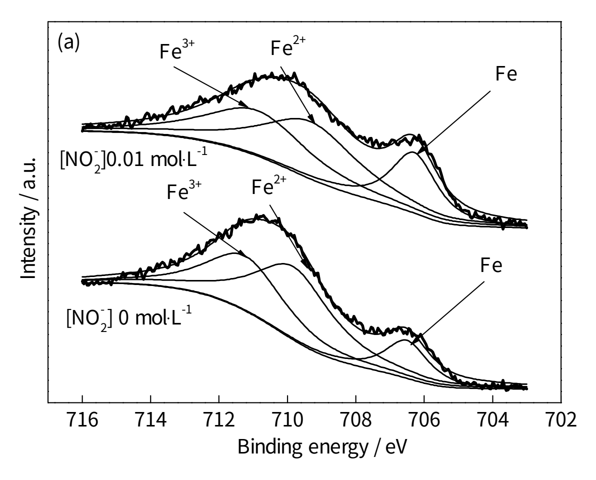
碱可化学吸附于裸露的金属基体，将孔内的Cl^-置换出来[9]，因此也可降低孔内金属的溶解速率，即抑制亚稳态孔的生长，从而也会降低亚稳态孔转化为稳定孔的几率。

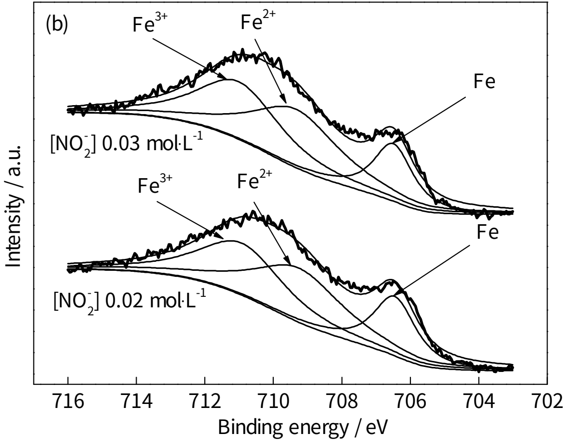
3.2 NO_2^-浓度对Q235碳钢表面钝化膜成份的影响

金属表面钝化膜的耐蚀性能很大程度上取决于膜层的化学组成和结构。NO_2^-可促进膜层中的Fe^{2+}氧化，形成缺陷更少、更加密实的含Fe^{3+}的钝化膜[6,13,14]。将Q235碳钢置于含不同浓度NO_2^-的模拟孔隙液中浸泡2 h，然后对表面膜层做XPS分析，对Fe2p3/2峰进行窄扫描并拟合如图4所示。结合能为707 eV处的峰为单质Fe，结合能为709.5 eV处为FeO，结合能为711 eV处的峰为FeOOH[15]。结果显示，随着孔隙液中NO_2^-浓度的增大，钝化膜中的Fe^{3+}含量增加，Fe^{2+}含量降低。计算了Fe^{3+}/Fe^{2+}比值，图5为该比值随NO_2^-浓度的变化。可以看出，Fe^{3+}/Fe^{2+}比值随着孔隙液中NO_2^-浓度的增大而增加，当NO_2^-浓度大于0.03 mol/L后，该比值变化不大。通常，钝化膜中的Fe^{3+}/Fe^{2+}比值越高，膜层更加致密，稳定性会越好，越不容易遭受破坏[16]。因此，图5的结果显示，NO_2^-浓度增大，Q235碳钢表面膜层对小孔腐蚀的敏感性降低。另外，根据双极模型[17]，一些阴离子可吸附在钝化膜表面上，将膜由阴离子选择型改为阳离子选择型，这样会防止钝化膜被Cl^-攻击。当NO_2^-浓度增大后，钝化膜中Fe^{3+}含量增多以及Fe^{2+}含量减少，有利于更多的NO_2^-在膜表面吸附，这样膜层遭受Cl^-攻击的机率降低，因此，小孔腐蚀敏感性降低。

3.3 NO_2^-浓度对Q235碳钢表面钝化膜缺陷的影响

钝化金属的耐蚀性能不仅取决于钝化膜的化学组成和结构，还与金属表面的缺陷状态密切相关，表面缺陷易诱导小孔腐蚀等局部腐蚀的发生。金属表面的缺陷状态与钝化膜的电子特性密切相关[18]。膜的电子特性可由M-S曲线测试获得。图6为将Q235碳钢试样在含不同浓度的亚硝酸根的模拟孔隙液中浸泡0.5 h后进行的M-S曲线测试结果。图中，最高拐点之前M-S曲线的斜率为正值，说明碳钢表面形成的钝化膜为n型半导体[18,19]。加入NO_2^-后，曲线的斜率变化明显，说明膜的表面电荷发生变化。孔隙液中不含NO_2^-时，M-S曲线的上升阶段只有一个斜率；加入NO_2^-后，曲线的上升阶段具有两个斜率。有研究[20]认为，在金属钝化膜形成的半导体中，当膜中的缺陷浓度分布不均匀或者钝化膜表面粗糙度不同会导致M-S曲线出现两个斜率。实验观察发现，当曲线出现第一个拐点时，试





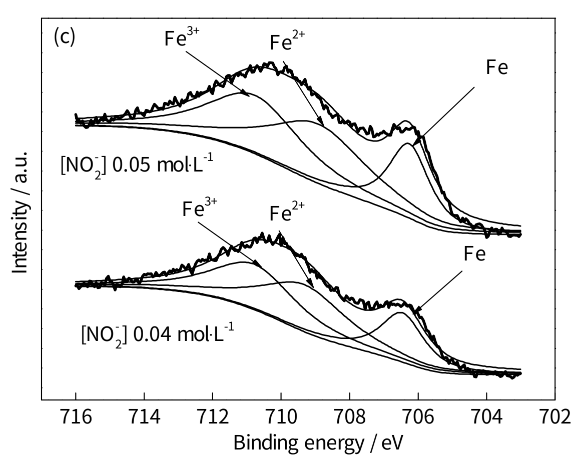


图4 Q235碳钢在含不同浓度NO_2^-的模拟孔隙液中表面膜层中的Fe2P3/2峰分析

Fig.4 Fe2P3/2 peak analysis of surface film on Q235 steel in simulated concrete pore solutions with 0 and 0.01 mol/L (a), 0.02 and 0.03 mol/L (b), 0.04 and 0.05 mol/L (c) NO_2^- concentrations

样表面可看到黑色腐蚀小孔，到达第二个拐点，表面随即出现白色腐蚀产物。图6中，与小孔腐蚀相关的第一段斜率随着NO_2^-浓度的增大而升高。通常，斜率增大，钝化膜中的施主浓度减小，膜的稳定性越好。施主浓度可以通过n型半导体的空间电荷层电容C与外加电位E的关系式 (1) 得出[19-21]：

$$C^{-2}=\frac{2(E-E_{FB}-kT/q)}{\varepsilon\varepsilon_0 qN_D} \quad (1)$$

式中，ε_0为真空介电常数 (8.85×10^{-14} F·cm^{-1})；ε为钝化膜介电常数 (取值15.6[18])；q为电子的电量 (1.602×10^{-19} C)；k为Boltzman常数 (1.38×10^{-23} J·K^{-1})；T为绝对温度，室温下kT/q仅约为25 mV[21]，故可忽略；N_D为钝化膜中的施主浓度，E_{FB}为平带电位。根据式(1)，可由M-S曲线的斜率算出施主浓度N_D。图7为根据第一段斜率计算所得的施主浓度N_D随溶液中的NO_2^-浓度的变化曲线。可以看出，随着NO_2^-浓度的增大，钝化膜的施主浓度N_D逐渐减小。通常，钝化膜中含有各种类型的缺陷，如氧空位、金属空位、间隙原子等。根据Macdonald提出的点缺陷模型[22]，n型半导体中的导纳主要是位于金属/膜界面处的氧空位，氧空位可以吸附Cl^-，导致钝化膜的破裂。另外，铁钝化膜中的导纳也与Fe_2O_3中的Fe^{2+}密切相关，膜中的Fe^{2+}含量越高，钝化膜对小孔腐蚀越敏感[18]。有研究[5,18]表明，水溶液中铁表面钝化膜一般由两层构成，内层为Fe_3O_4，外层为γ-Fe_2O_3，内层Fe_3O_4膜层可以非常薄 (小于1 nm)，因此钝化膜的性能主要由外层γ-Fe_2O_3决定。NO_2^-可与Fe^{2+}和OH^-发生反应生成γ-Fe_2O_3[1,6]，因此，NO_2^-的加入可以增加膜层中γ-Fe_2O_3的浓度，强化钝化膜的保护性能，减少氧空位缺陷。另外，NO_2^-在还原过程中可释放出O^{2-} ($2NO_2^-+4e=N_2O+3O^{2-}$)[14]，O_2^-的半径比Cl^-更小些，因此更容易进入钝化膜而填充氧空位，也会导致缺陷浓度降低。因此，NO_2^-可使小孔萌生的机率降低。

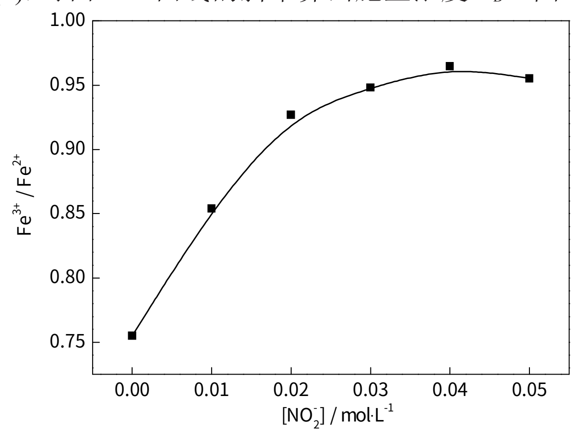


图5 Q235碳钢钝化膜中的Fe^{3+}/Fe^{2+}比值随孔隙液中NO_2^-浓度的变化

Fig.5 Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in the passivation film on Q235 steel in simulated concrete pore solution with various NO_2^- concentrtations

图7也显示，开始阶段N_D的降低幅度比较大，当NO_2^-浓度超过0.03 mol/L后N_D的变化不大，说明钝化膜中的缺陷变化不再显著。图中也示出碳钢的亚稳态孔蚀电位E_m随NO_2^-浓度的变化曲线，可以看出，N_D和E_m随着NO_2^-浓度的变化趋势正好相反。可较好地解释亚稳态孔蚀电位E_m与NO_2^-浓度的关系，当溶液中的NO_2^-浓度较低时，由于钝化膜中氧空位缺陷以及Fe^{2+}含量较多，易于形成亚稳态小孔，因此电位E_m较低；NO_2^-浓度增大，钝化膜中的缺陷减少、Fe^{3+}增多，小孔形核得到抑制，因此E_m升高；当膜中的缺陷浓度变化不大时，亚稳态孔蚀电位E_m也变化不大。

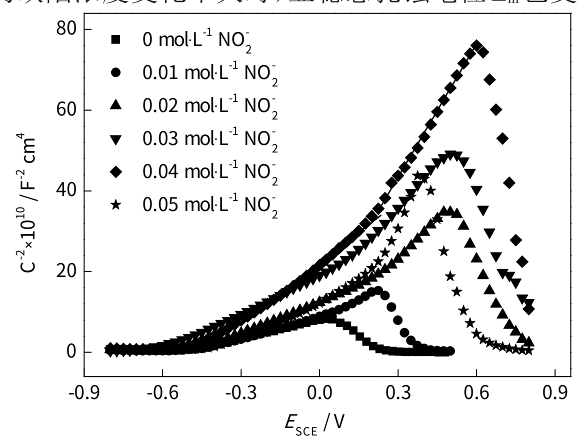


图6 Q235碳钢在含不同NO_2^-浓度的模拟孔隙液中的Mott-Schottky曲线

Fig.6 Mott-Schottky plots of Q235 steel in simulated concrete pore solutions with various NO_2^- concentrations

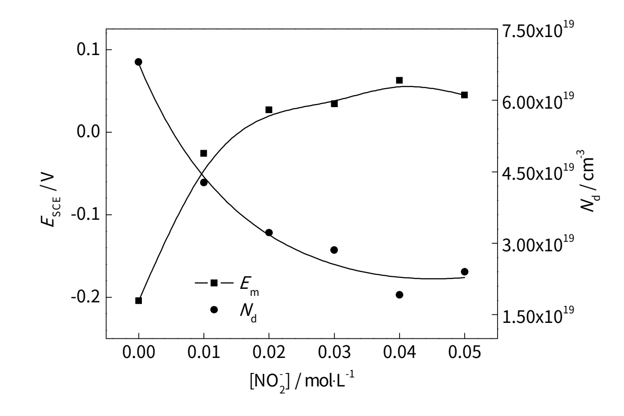


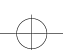
图7 Q235碳钢表面膜中的施主浓度N_D与亚稳态孔蚀电位E_m随NO_2^-浓度的变化

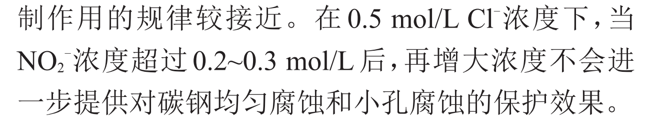
Fig.7 Variations of the donor density N_D and the metastable pitting potential E_m of surface film on Q235 steel with various NO_2^- concentrations

4 结论

(1) 在pH值为11的模拟碳化混凝土孔隙液中，NO_2^-不仅可抑制碳钢稳定孔蚀，也可有效抑制亚稳态孔蚀，NO_2^-浓度变化对亚稳态孔蚀电位和稳定孔蚀电位的影响一致。

(2) NO_2^-浓度对碳钢小孔腐蚀和均匀腐蚀的抑





制作用的规律较接近。在0.5 mol/L Cl^-浓度下，当NO_2^-浓度超过0.2~0.3 mol/L后，再增大浓度不会进一步提供对碳钢均匀腐蚀和小孔腐蚀的保护效果。

(3) NO_2^-浓度增大，膜层中更多的Fe^{2+}转化为Fe^{3+}，Fe^{3+}/Fe^{2+}比值升高，氧空位缺陷减少，因此抑制了亚稳态小孔的形核和生长，进而降低亚稳态孔向稳定孔的转化机率。NO_2^-浓度超过0.03 mol/L后，Fe^{3+}/Fe^{2+}比值和氧空位均不再有明显的变化。

参考文献

[1] Ramasubramanian M, Haran B S, Popova S. Inhibiting action of calcium nitrite on carbon steel rebars [J]. J. Mater. Civil Eng., 2001, 13: 10

[2] 李淑英, 曲亦坚. $NaNO_2$对含有防冻剂的混凝土中钢筋的阻锈作用研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(2): 171

[3] 施锦杰, 孙伟. 苯并三唑对模拟混凝土孔溶液中钢筋的阻锈作用 [J]. 功能材料, 2010, 41(12): 126

[4] Dang Z H, Shi W, Zhang G A. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56: 5890

[5] 曹忠露, 肖鹏, 日比野诚. 亚硝酸钙阻锈剂的应用研究综述 [J]. 混凝土, 2011, 10: 49

[6] Alexander M V, Peter H E. Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts [J]. Cement Concr. Compos., 2004, 26: 255

[7] Ann K Y, JungH S, Kim H S, et al. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete [J]. Cement Concr. Res., 2006, 36: 530

[8] Haleem S M, Abd El Wanees S. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $Ca(OH)_2$ solutions [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 292

[9] Valcarce M B, Vazquez M. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 5007

[10] 左禹, 王海涛. 金属亚稳态孔蚀行为的电化学研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 44

[11] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家燊等. 用电化学噪声研究16Mn钢的亚稳态孔蚀特征 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 195

[12] Tang Y M, Zuo Y, Wang J N, et al. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 111

[13] Valcarce M B, Vázquez M. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions [J]. Mater. Chem. Phys., 2009, 115: 313

[14] Reffass M, Sabot R, Jeannia M. Effect of ions on localised corrosion of steel in electrolytes [J]. Electrochem. Acta, 2007, 52: 7599

[15] Bruno H, Hostis V L, Miserque F. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution [J]. Electrochim. Acta, 2005, 51: 172

[16] Refait P, Gehin A, Abdemoula M. Coprecipitation thermodynamics of iron (II-III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe (III) salts [J]. Corros. Sci., 2003, 45(4): 659

[17] Sato N. 1989 Whitney award lecture: Foward a more fundamental understanding of corrosion processes [J]. Corrosion, 1989, 45(5): 354

[18] Li W S, Luo J L. Electric properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in chromate solution [J]. Electrochem. Commun., 1999, 1: 349

[19] 林玉华, 杜荣归, 胡融刚. 不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究 [J]. 物理化学学报, 2005, 21(7): 740

[20] Cheng Y F, Luo J L. Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel [J]. Electrochim. Acta, 1999, 45: 2947

[21] 张云莲, 史美伦, 陈志源. 钢筋钝化膜半导体性能的Mott-Schottky研究 [J]. 机械工程材料，2006, 30(7): 7

[22] Macdonald D D. The point defect model for the passive state [J]. Eleetrochem. Soc., 1992, 139: 3434

